

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА С БИОТОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТЬЮ ПОЧВ

УДК 631.45

НЕОДНОРОДНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА АГРЕГАТОВ ТИПИЧНЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ¹

© 2022 г. В. А. Холодов^{а, *}, Ю. Р. Фарходов^а, Н. В. Ярославцева^а,
А. Р. Зиганшина^{а, b}, С. В. Максимович^{а, b}

^аПочвенный институт им. В.В. Докучаева, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Москва, 119017 Россия

^bМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vkholod@mail.ru

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 20.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

С агрегатов 2–1 мм типичных черноземов снимали слои последовательным истиранием в оборотном ротаторе в течение 5, 10, 15 и 39 ч. В процессе обработки агрегаты разделились на фракции размерами >1, 1–0.5, 0.5–0.25 и <0.25 мм. В полученных структурных отдельностях определили содержание углерода и азота. Методом аналитического пиролиза с газохроматографическим разделением продуктов и масс-детекцией оценили молекулярное строение органического вещества. В работе использовали образцы многолетних опытов (Курская область): вариант с бессменным черным парованием и вариант 17-летней залежи после черного пара. Показано, что получаемые истиранием частицы <0.25 мм принадлежат к периферийной части агрегатов, они содержат в среднем на 0.5% меньше углерода и 0.05% азота по сравнению с внутренней частью агрегатов – структурными отдельностями >0.5 мм и обрабатываемых на ротаторе не меньше 10 ч. Описанная зависимость наблюдается для агрегатов как пара, так и залежи. Для агрегатов залежи показаны четкие отличия по молекулярному составу органического вещества внешнего слоя от внутренней части агрегатов.

Ключевые слова: препарирование агрегатов, пиролиз газовая хроматография с масс-детекцией (ГХ/МС), многолетние опыты, Protocalcic Chernozems, пиридин, толуол

DOI: 10.31857/S0032180X22070061

ВВЕДЕНИЕ

Основная иерархическая единица почвенной структуры – агрегат, который можно рассматривать как биохимический реактор, где происходит трансформация растительных остатков, поступающих в почву. От размеров агрегатов зависит содержание в них углерода и строение органического вещества [4, 7, 8]. Микросреда в макроагрегатах, способствует замедлению разложения растительных остатков и их гумификации [27]. В связи с этим макроагрегаты допустимо рассматривать как отдельную систему или как микрокосм.

В литературе указывается на анизотропность макроагрегатов, выраженную от его периферии к центру. В качестве примера можно указать неоднородность по влажности, сопровождающуюся аэробными условиями по периферии и анаэробными внутри агрегата [9].

При изучении неоднородности макроагрегатов большую проблему представляет отделение их

внешних слоев от внутренних. Это трудоемко (особенно для мелких макроагрегатов) и подходит только для решения специализированных задач. Применяют разделение вручную: тонким лезвием счищают верхний слой с агрегатов [14, 24]. Однако сложность операции затрудняет получение достаточной массы образца для анализов. Другим недостатком ручной разборки агрегатов является то, что работать с мелкими агрегатами (<2–3 мм) практически невозможно, и эти фракции не попадают в выборку. В то же время очень часто в гумусовых горизонтах доминируют именно мелкие фракции агрегатов, например, 2–1 мм [6].

В качестве примера изучения неоднородности агрегатов для решения узкоспециализированных задач можно упомянуть подход для определения ферментативной активности внутри и снаружи водостойчивых агрегатов, основанный на скорости проникновения веществ внутрь агрегатов [1]. Описано изучение внутриагрегатных микроорганизмов путем их вымывания из агрегатов, а также посредством стерилизации поверхности агрегатов [21–23].

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0032180X22070061 для авторизованных пользователей.

Таким образом, актуальна разработка доступных методов для послойного изучения агрегатов с выделением препаратов для инструментального анализа, которые позволяют при этом получать большие (граммы) количества образцов и не зависеть от размеров исходных агрегатов.

Ранее показана перспективность использования для этой цели истирания агрегатов с помощью их обработки в оборотном ротаторе, когда сухие агрегаты перекачиваются вверх-вниз по пробирке и со временем истираются [5].

Цель работы — подбор параметров для выделения слоев, неоднородных по содержанию и строению органического вещества (ОВ) из агрегатов 2–1 мм типичных черноземов (Protocalcic Chernozems) [2, 18].

В выделенных из агрегатов образцах анализировали содержание углерода, азота и молекулярное строение ОВ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Почвы. В работе использовали образцы типичного чернозема [2] (согласно международной классификации ФАО — Protocalcic Chernozem [18]), отобранные на длительном многолетнем полевом опыте ФГБНУ «Курский ФАНЦ» (п. Черемушки). Для исследования выбраны почвенные агрегаты размером 2–1 мм типичных черноземов двух видов использования: пара и залежи.

Бессменный черный пар с 1964 г. (пар) — представляет собой участок, на котором почву ежегодно обрабатывают (перепашивают), не засевают и не допуская появления сорняков; таким образом, на это опытное поле с 1964 г. в почву практически не поступало свежее органическое вещество.

Залежь с 1998 г. после бессменного черного пара с 1964 по 1998 гг. (залежь). Часть участка вышеописанного многолетнего опыта с 1998 г. перестали обрабатывать, отведя под залежь, в настоящее время он зарос ковылем. Отбор образцов этого варианта проводили в 2015 г. Таким образом, вариант позволяет анализировать восстановление почвы в течение 17 лет после экстремальных нагрузок. Подробнее о свойствах почв и методах отбора образцов можно посмотреть в работе [4].

Выделение препаратов внешних и внутренних слоев агрегатов. Для изучения неоднородности почвенных агрегатов была предложена и реализована процедура получения препаратов внешних и внутренних слоев почвенных агрегатов [5]. Принцип этой процедуры заключался в поэтапном истирании почвенных агрегатов на оборотном ротаторе. Для истирания брали 5 г почвенных агрегатов размером 2–1 мм в трехкратной повторности которые помещали в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой (типа Falcon) объе-

мом 50 мл и встряхивали на ротаторе в режиме 40 об./мин с оборотом в 360°.

После обработки содержимое пробирок пропускали через сита и получали 4 фракции размером: >1, 1–0.5, 0.5–0.25 и <0.25 мм. Далее с фракцией >1 мм повторяли процедуру истирания, всего было проведено 4 подобных операции, первые 3 из которых продолжительностью 5 ч, а последняя для большей эффективности процесса истирания составляла 24 ч. Таким образом, агрегаты обрабатывали 5, 10, 15 и 39 ч. Для каждого варианта использования получено по три фракции для первой, второй и третьей обработок (1–0.5, 0.5–0.25 и <0.25 мм) и 4 фракции после четвертой (>1, 1–0.5, 0.5–0.25 и <0.25 мм). В полученных фракциях оценивали содержание С, N и молекулярный состав органического вещества по данным аналитического пиролиза с газовой хроматографией и масс-спектрометрией (ГХ/МС).

Определение С, N. Содержание общего С, N в полученных фракциях определяли методом каталитического сжигания в токе кислорода на С, N-анализаторе Vario Macro Cube компании Elementar (Германия). В связи с тем, что рН всех почв был <7, а реакция с HCl на карбонаты была отрицательная, весь определенный С был отнесен к органическому [3].

Определение молекулярного состава органического вещества. Для оценки состава органического вещества применяли метод аналитического пиролиза с ГХ/МС. Для этого брали 2–5 мг почвы, перетертой в пудру, и проводили пиролиз при температуре 500°C в течение 1 мин; разделение и идентификацию продуктов пиролиза осуществляли на ГХ/МС. В работе использовали пиролизер Frontier Lab Multi-Shot Pyrolyzer EGA/PY 3030D оснащенный автосемплером AS1020E и подключенный к газовому хроматографу с масс-детектором Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Параметры хроматографирования: температура инжектора 300°C, капиллярная колонка GsBP-5MS длиной 30 м, газ-носитель гелий, скорость потока 1 мл/мин, температурный режим: начальная температура 40°C, без градиента 1.5 мин, затем температура повышалась со скоростью 5°C/мин до 300°C, далее температура задерживалась 7 мин при 300°C, возбуждение молекул проводилось электронным ударом с энергией ионизации 70 эВ, диапазон детектируемых m/z 47–600. Идентификация продуктов пиролиза проводилась с помощью библиотек масс-спектров NIST11 в программе GCMS Postrun Analysis.

Для наглядной интерпретации полученных результатов была использована максимально простая модель неоднородности почвенного агрегата, согласно которой периферическая часть агрегата отличается от внутреннего ядра. Тогда при

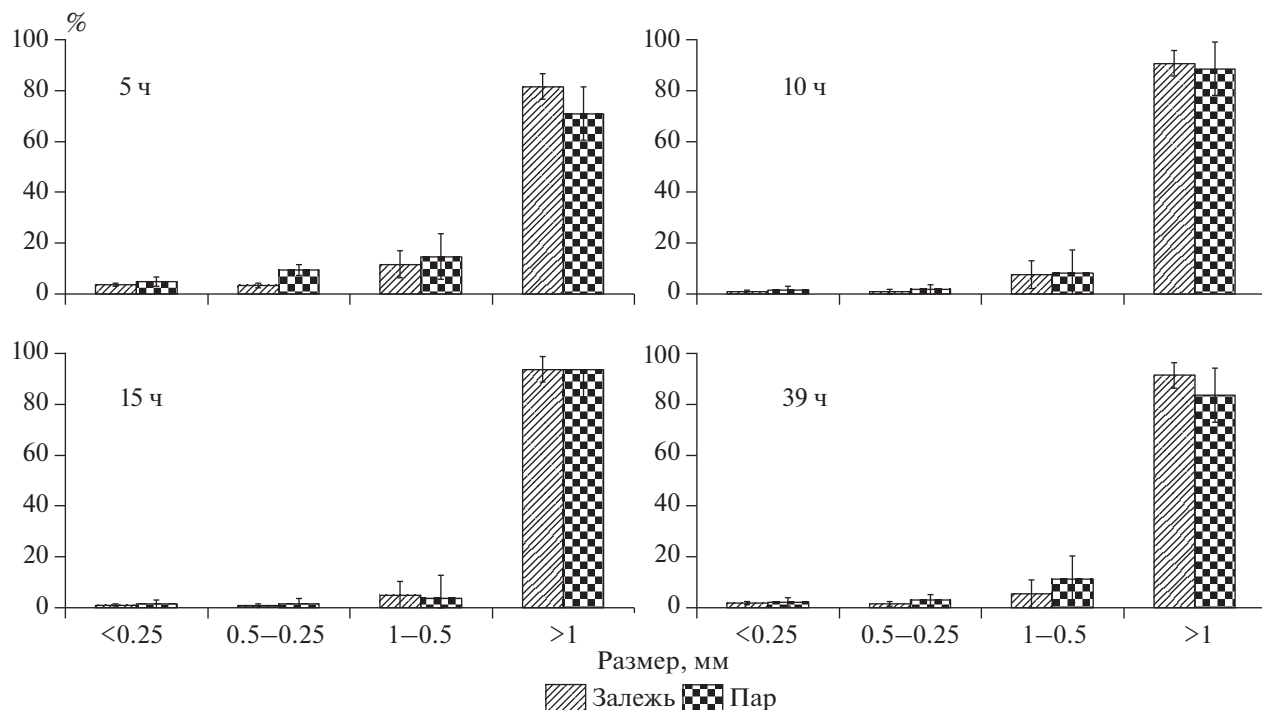


Рис. 1. Распределение структурных отделностей (% от начальной навески в цикле истирания), полученных истиранием сухих агрегатов 2–1 мм через 5, 10, 15 и 39 ч обработки (типичные черноземы, варианты использования бессменный черный пар и 17-летняя залежь после черного парования).

выбранной обработке с ядра должна стираться периферическая часть в виде частиц <0.25 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость истирания агрегатов от времени обработки показана на рис. 1.

Для интерпретации результатов использовали модель агрегата, состоящего из внутреннего более плотного ядра и рыхлой периферии.

Наибольшее влияние на распределение структурных отделностей, получаемых в результате истирания агрегатов 2–1 мм, оказывали первые 5 ч обработки. Содержание агрегатов >1 мм уменьшилось почти на 20% в варианте залежь и на 30% в пару. При этом 4% (залежь) и 5% (пар) от взятой навески перешли во фракцию <0.25 мм. Полученные через 5 ч обработки частицы <0.25 мм, по-видимому, представляют более рыхлую (по сравнению с ядром) периферическую часть агрегатов. В пользу этого говорит и тот факт, что после 5 ч обработки выход частиц <0.25 мм резко упал: через 10 ч он составил 1.0 и 1.5% для вариантов залежь и пар соответственно; аналогичные выходы отмечены и через 15 ч; и близкие значения 1.8 (залежь) и 2.2% (пар) отмечены через 39 ч. Резкое уменьшение содержания фракции с диаметром частиц <0.25 мм также может быть связано с разной устойчивостью структурных отделностей к исти-

ранию. Проводя последовательное истирание агрегатов с предварительным изъятием продуктов предыдущего истирания, мы искусственно отбираем наиболее устойчивые из них. Структурные отделности 1–0.5 мм, видимо, также следует отнести к ядру агрегатов, так как они образуются при уменьшении агрегатов в процессе истирания до диаметра меньше 1 мм. Однако в силу небольшого выхода этих структурных отделностей и для упрощения модели их можно отнести и к переходной фракции, включающей в себя как внутреннюю, так и периферическую части агрегатов. Фракцию 0.5–0.25 мм следует считать переходной.

Для уточнения и подтверждения выводов, полученных на основе выхода размерных фракций в процессе истирания, в них было определено содержание С и N. Зависимость содержания С и N в структурных отделностях, получаемых при истирании агрегатов 2–1 мм, приведена на рис. 2а.

Однофакторный дисперсионный анализ не выявил значимых различий между структурными отделностями одного варианта и одной размерной фракции. Более того, не выявлено различий между структурными отделностями 1–0.5 и >1 мм, оставшихся после 39 ч обработки (выделены на нижней картинке рис. 2а). Стоит отметить, что дизайн эксперимента не позволял измерять содержание С и N во фракции >1 мм в промежуточное время обработки (через 5, 10 и 15 ч). При этом

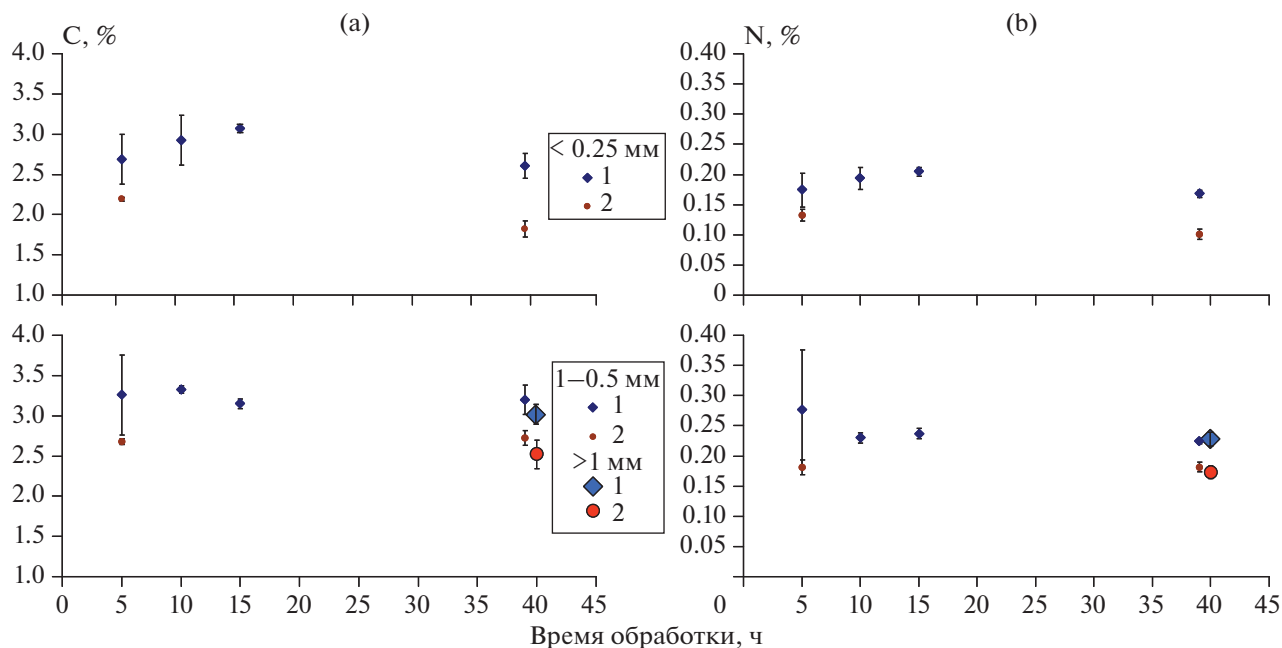


Рис. 2. Содержание С, % (а) и N, % (б) в зависимости от времени обработки агрегатов 2–1 мм в структурных отдельностях: <0.25 (вверху); 1–0.5 и >1 мм (внизу); типичные черноземы, варианты использования 17-летняя залежь после черного парования (1) и бессменный черный пар (2).

в крупных структурных отдельностях 1–0.5 и >1 мм содержание С было значимо больше по сравнению с частицами <0.25 мм. В залежи для фракции <0.25 мм показатель изменялся от 2.69 до 3.07%, а во фракциях 1–0.5 и >1 мм от 3.03 до 3.33%. Аналогично, но с меньшим разбросом проявлялась неоднородность по углероду в агрегатах пара: в частицах <0.25 мм содержание углерода изменялось в пределах 1.82–2.19%, а в крупных структурных отдельностях от 2.52 до 2.68%. Полученные результаты демонстрируют неоднородность агрегатов по содержанию С – его больше в ядре агрегата и меньше на периферии.

Аналогичная картина наблюдается и с распределением N в рассматриваемых агрегатах (рис. 2б).

Содержание N значимо не отличается для частиц <0.25 мм и для крупных структурных отдельностей 1–0.5 и >1 мм. При этом и в варианте залежь, и в варианте пар содержание N значимо больше в крупных структурных отдельностях, то есть внутри агрегатов. Отметим большой разброс значений рассматриваемого показателя во фракции 1–0.5 мм варианта залежь после пяти часов обработки (рис. 2б, внизу). Возможно, это связано с недостаточным временем обработки для четкого разделения периферической и внутренней частей агрегатов. В результате, по обоим основным количественным показателям ОВ показана неоднородность агрегатов.

На следующем этапе исследования методом пиролиза с ГХМС оценивали различия в молеку-

лярном составе ОВ на периферии и в центре агрегатов. Различия наглядно видны при распределении полученных из агрегатов 2–1 мм структурных отдельностей в пространстве главных компонент на основе их состава. Особенности неоднородности агрегатов 2–1 мм варианта залежь по молекулярному составу показаны на рис. 1.

Две первые главные компоненты, рассчитанные по молекулярному составу, описывают 53% различий между структурными отдельностями. Первая компонента – 41, вторая – 12%.

Видно, что по первой главной компоненте структурные отдельности разделились относительно стадии истирания, в процессе которой они образовались. Вне зависимости от стадии истирания, по молекулярному составу отделяется периферия агрегатов от внутренней части. За единственным исключением – все частицы <0.25 мм расположены в зоне отрицательных значений первой компоненты. Также за единственным исключением, в этой области расположены структурные отдельности, полученные после пяти часов обработки. В отрицательной зоне первой компоненты расположена половина структурных отдельностей 0.5–0.25 мм, а половина – в положительной, что указывает на переходный характер этой фракции.

В положительной зоне первой главной компоненты сосредоточены все полученные фракции >0.5 мм, за исключением двух структурных отдельностей 1–0.5 мм, полученных через 5 ч обра-

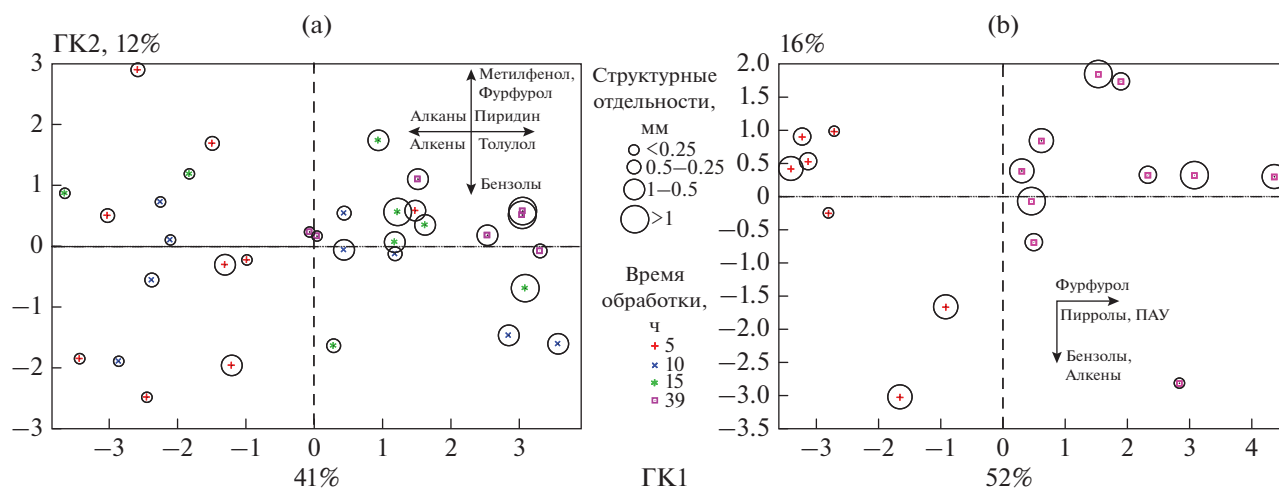


Рис. 3. Распределение структурных отдельностей разного размера и времени обработки, полученных из агрегатов 2–1 мм типичного чернозема в варианте использования залежь (а) и бессменный черный пар (б), на основе молекулярного состава их ОВ (аналитический пиролиз с ГХ МС).

ботки. Очевидно, пяти часов недостаточно для четкого отделения периферической части от ядра.

Анализ значений собственных векторов (табл. S1) позволяет выявить основные молекулярные маркеры, вносящие наибольший вклад в различия на пространстве главных компонент (рис. 3). В варианте залежь для внутренней части характерно возрастание доли пиридина и толуола. Для периферической части характерно увеличение в продуктах пиролиза доли алканов и алкенов. Недавно показано, что пиридин ассоциирован с пиролизатами растворимого и высокой степени разложения ОВ [20]. Схожие данные получены в работе [25], где высокая доля пиридина в продуктах пиролиза была характерна для наиболее разложеного ОВ. Анализируя данные о природе азотсодержащих пиролизатов почвенного ОВ Schulten et al. [26], выявили негативную корреляцию между долей пиридина и содержанием N. Кроме того, пиролизаты белковых производных подобной взаимосвязи не демонстрировали. В результате авторы пришли к выводу, что пиридин в составе пиролизатов отражает содержание азотных соединений — конституционных составляющих почвенного ОВ, например шестичленных азотных соединений в гуминовых веществах [26].

Толуол трудно соотнести с каким-либо одним компонентом ОВ, он может образовываться при пиролизе разных по своему генезису и строению групп почвенного ОВ: лигнина, деградированного лигнина, кислотонерастворимой части растительных остатков (лигнин Класона), аминокислот и их производных, а также ГВ [11–13, 16, 17, 19, 28]. Учитывая, что относительное содержание маркера переработанного (и видимо, устойчивого) ОВ — пиридина — увеличивается в ядре агрегатов, возрастание доли толуола в пиролизатах

внутренней части агрегата тоже логично связать с увеличением доли устойчивой и переработанной части ОВ — лигнина и, вероятнее, деградированного лигнина.

В пиролизатах периферической части ОВ агрегатов варианта залежь возрастает относительное содержание алканов и алкенов — маркеров жирных кислот и микробных метаболитов, которые в свою очередь связаны с микробным разнообразием: большее количество алканов соответствует большому разнообразию жирных кислот [10] и большому биоразнообразию.

Результаты пиролиза демонстрируют, что внутри агрегатов 2–1 мм в типичном черноземе в варианте залежь после бессменного черного парования накапливаются более устойчивые компоненты ОВ, а по периферии наблюдается большее микробное разнообразие.

Различия по молекулярному составу ОВ в агрегатах 2–1 мм типичного чернозема в варианте землепользования черный пар в пространстве главных компонент показаны на рис. 3б. В варианте пар различия между структурными отдельностями были менее выражены, поэтому для наглядности в пространстве главных компонент рассматривались первая (5 ч) и последняя (39 ч) обработки. По первой компоненте отделяются обработка 5 и 39 ч, различия между периферией агрегатов и центром выражены слабо. Однако время истирания позволило разделить продукты истирания агрегатов по составу ОВ в зависимости от их устойчивости к истиранию во времени. Для продуктов пиролиза ОВ устойчивых к истиранию агрегатов характерна высокая доля фурфурола — производного полисахаридов, пирролов (маркеры пептидов) и ПАУ, которые являются пироли-

затами устойчивых соединений “черного углерода” [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные наглядно демонстрируют неоднородность распределения органического вещества в агрегатах 2–1 мм черноземов разного вида использования. По содержанию органического вещества четко видны различия между периферией и внутренней частью агрегатов. При этом большие значения содержания С и N наблюдаются внутри агрегатов и в варианте пар, и в варианте залежь после пара. Эти связи не зависят от вида использования черноземов.

Неоднородность качественного состава ОВ в агрегатах существенно зависит от вида использования: в варианте залежь четко видны отличия внутри агрегатов от их периферийной части. Для ядра характерно более переработанное и устойчивое ОВ, а для периферии наличие маркеров микробного разнообразия. Для агрегатов варианта пар подобных тенденций не обнаружено.

Проведенное исследование демонстрирует, что применение механического истирания — достаточно эффективный метод для изучения неоднородности макроагрегатов черноземов. На основе полученных данных можно свидетельствовать, что оптимальным временем истирания для отделения ядра агрегата от периферии является временной промежуток от 15 до 39 ч. Исходя из оптимизации работы, следует рекомендовать обработку 24 ч.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Величины собственных векторов показателей молекулярного состава ОВ структурных отделностей типичных черноземов (аналитический пиролиз с ГХ МС), полученные при классификации в пространстве главных компонент (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гарбуз С.А., Ярославцева Н.В., Холодов В.А.* Ферментативная активность внутри и снаружи водоустойчивых агрегатов в почвах разного вида использования // Почвоведение. 2016. № 3. С. 398–407.
2. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
3. *Пансю М., Готеру Ж.* Анализ почвы. Справочник. Минералогические, органические и неорганические методы анализа. СПб.: ЦОП Профессия, 2014. 800 с.
4. *Холодов В.А., Белобров В.П., Ярославцева Н.В., Яшин М.А., Юдин С.А., Ермолаев Н.Р., Дридигер В.К., Ильин Б.С., Лазарев В.И.* Влияние технологии прямого посева на распределение органического углерода и азота во фракциях агрегатов черноземов типичных, обыкновенных и южных // Почвоведение. 2021. № 2. С. 240–246. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21020076>
5. *Холодов В.А., Гарбуз С.А., Ярославцева Н.В., Милановский Е.Ю., Яшин М.А.* Оценка методики выделения периферийной и внутренней частей почвенных агрегатов механическим истиранием // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2018. Вып. 93. С. 94–104. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2018-93-94-104>
6. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Белобров В.П., Юдин С.А., Айдиев А.А., Лазарев В.И., Фрид А.С.* Изменение соотношения фракций агрегатов в гумусовых горизонтах черноземов в различных условиях землепользования // Почвоведение. 2019. № 2. С. 184–193.
7. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Фарходов Ю.Р., Яшин М.А., Лазарев В.И., Ильин Б.С., Филиппова О.И., Воликов А.Б., Иванов А.Л.* Оптические характеристики экстрагируемых фракций органического вещества типичных черноземов в многолетних полевых опытах // Почвоведение. 2020. № 6. С. 691–702. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20060052>
8. *Холодов В.А., Ярославцева Н.В., Яшин М.А., Фарходов Ю.Р., Ильин Б.С., Лазарев В.И.* Распределение органического углерода и азота в размерных фракциях агрегатов типичных черноземов // Почвоведение. 2021. № 3. С. 320–326. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21030072>
9. *Шейн Е.В.* Курс физики почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
10. *Almendros G., González-Vila F.J., Arbelo C.D., González-Pérez J.A., Rodríguez A.R., Polvillo O., Armas C.M.* Molecular features of organic matter in diagnostic horizons from andosols as seen by analytical pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 80. № 2. P. 369–382.
11. *Aranda V., Ayora-Cañada M.J., Domínguez-Vidal A., Martín-García J.M., Calero J., Delgado R., Verdejo T., González-Vila F.J.* Effect of soil type and management (organic vs. conventional) on soil organic matter quality in olive groves in a semi-arid environment in Sierra Mágina Natural Park (S Spain) // Geoderma. 2011. V. 164(1–2). P. 54–63.
12. *Campo J., Nierop K.G.J., Cammeraat E., Andreu V., Rubio J.L.* Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to study changes in the organic matter of macro- and microaggregates of a Mediterranean soil upon heating // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218(30). P. 4817–4827.
13. *Ceccanti B., Masciandaro G., Macci C.* Pyrolysis-gas chromatography to evaluate the organic matter quality of a mulched soil // Soil Tillage Res. Elsevier. 2007. V. 97. № 1. P. 71–78.
14. *Chenu C., Hassink J., Bloem J.* Short-term changes in the spatial distribution of microorganisms in soil aggregates as affected by glucose addition // Biol. Fertil. Soils. 2001. V. 34. P. 349–356. <https://doi.org/10.1007/s003740100419>

15. *Derenne S., Quenea K.* Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2015. V. 111. P. 108–120.
16. *Dignac M.F., Houot S., Derenne S.* How the polarity of the separation column may influence the characterization of compost organic matter by pyrolysis-GC/MS // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2006. V. 75(2). P. 128–139.
17. *El Fels L., Lemee L., Ambles A., Hafidi M.* Identification and biotransformation of lignin compounds during co-composting of sewage sludge-palm tree waste using pyrolysis-GC/MS // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2014. V. 92. P. 26–35.
18. IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps // FAO. World Soil Resources Reports. 2014. V. 106. 203 p.
19. *Kebelmann K., Hornung A., Karsten U., Griffiths G.* Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components // *Biomass and Bioenergy*. 2013. V. 49. P. 38–48.
20. *Lopes-Mazzetto J.M., Schellekens J., Vidal-Torrado P., Buurman P.* Impact of drainage and soil hydrology on sources and degradation of organic matter in tropical coastal podzols // *Geoderma*. 2018. V. 330(5). P. 79–90.
21. *Mummey D.L., Stahl P.D.* Analysis of Soil whole- and inner-microaggregate bacterial communities // *Microb. Ecol.* 2004. V. 48. P. 41–50. <https://doi.org/10.1007/s00248-003-1000-4>
22. *Ranjard L., Poly F., Combrisson J., Richaume A., Goubiere F., Thioulouse J., Nazaret S.* Heterogeneous cell density and genetic structure of bacterial pools associated with various soil microenvironments as determined by enumeration and DNA fingerprinting approach (RISA) // *Microb. Ecol.* 2000. V. 39. P. 263–272. <https://doi.org/10.1007/s002480000032>
23. *Ranjard L., Richaume A., Jocteur-Monrozier L., Nazaret S.* Response of soil bacteria to Hg(II) in relation to soil characteristics and cell location // *FEMS Microbiol. Ecol.* 1997. V. 24. P. 321–331. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1997.tb00449.x>
24. *Reichel R., Patzelt D., Barleben C., Rosendahl I., Ellerbrock R.H., Thiele-Bruhn S.* Soil microbial community responses to sulfadiazine-contaminated manure in different soil microhabitats // *Appl. Soil Ecol.* 2014. V. 80. P. 15–25.
25. *Schellekens J., Buurman P., Pontevedra-Pombal X.* Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry – A pyrolysis-GC/MS study // *Org. Geochem.* 2009. V. 6. P. 678–691.
26. *Schulten H.R., Sorge C., Schnitzer M.* Structural studies on soil nitrogen by Curie-point pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry with nitrogen-selective detection // *Biol. Fertil. Soils*. 1995. V. 3. P. 174–184.
27. *Six J., Bossuyt H., Degryze S., Denef K.* A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics // *Soil Tillage Res.* 2004. V. 79. P. 7–31.
28. *Vancampenhout K., Wouters K., De Vos B., Buurman P., Swennen R., Deckers J.* Differences in chemical composition of soil organic matter in natural ecosystems from different climatic regions – A pyrolysis-GC/MS study // *Soil Biol. Biochem.* 2009. V. 41(3). P. 568–579.

Heterogeneity of Organic Matter of Aggregates of Protocalcic Chernozems

V. A. Kholodov¹, *, Yu. R. Farkhodov¹, N. V. Yaroslavtseva¹,
A. R. Ziganshina^{1, 2}, and S. V. Maximovich^{1, 2}

¹ Dokuchaev Soil Science Institute, Moscow, 119017 Russia

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vkholod@mail.ru

Layers were step-by-step removed from macroaggregates 2–1 mm of Protocalcic Chernozems by successive abrasion in a revolving rotator during 5, 10, 15 and 39 hours. During processing, the aggregates were divided into fractions with sizes >1, 1–0.5, 0.5–0.25 and <0.25 mm. The content of carbon and nitrogen was determined in the obtained structural separations, and the molecular structure of organic matter was evaluated by the method of analytical pyrolysis with gas chromatographic separation of products and mass detection. In the work, samples of long-term experiments were used, a variant with tilled fallow and unmanaged fallow. It is shown that the particles obtained by abrasion with size <0.25 mm belong to the peripheral part of the aggregates, they contain significantly less carbon and nitrogen compared to the inner part of the aggregates – structural separations >0.5 mm and treatment on a rotator for at least 10 hours. The described dependence is observed both for aggregates of tilled fallow and unmanaged fallow. In addition, for the aggregates of the unmanaged fallow, clear differences in the molecular composition organic matter of the outer from the inner part of the aggregates are shown.

Keywords: aggregates, soil organic matter, pyrolysis GC/MS, long-term experiments, Protocalcic Chernozems, pyridine, toluene